

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000264727 A**

(43) Date of publication of application: **26.09.00**

(51) Int. Cl

C04B 35/46

H01L 41/187

(21) Application number: **11076950**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(22) Date of filing: **19.03.99**

(72) Inventor: **HIROSE MASAKAZU
MIYAUCHI TAIJI**

(54) PIEZOELECTRIC CERAMICS

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain ceramics which does not contain lead, has a high Curie point and has an excellent piezoelectric characteristic, more particularly large Qmax by forming the ceramics of a bismuth layer-like compound containing Sr, Bi, Ti and Ln(Lanthanoids), incorporating an SrBiTiO type crystal therein and specifying an atomic ratio and cobalt oxide content.

SOLUTION: The atomic ratio is $0 < \text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln}) < 0.5$ and the cobalt oxide is < 0.7 wt.% in terms of Cod. Only the

La is preferably used as Ln. The entire part component of the ceramics is $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ added with CoO and may deviate therefrom. The Curie point of the resulted ceramics is 3450°C and Qmax is 39.50 to 54.40. The process for production consists in wet mixing compounded raw material, calcining the mixture at 800 to 1000°C, slurring the resulted calcined matter and subjecting the calcined matter to wet process pulverizing with a ball mill, etc. The powder of the calcined matter is dried and is press formed, by which the molding is obtained. The molding is then fired for 1 to 5 hours at 1200 to 1350°C.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-264727

(P2000-264727A)

(43)公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl.
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/187

識別記号

F I
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/18

テマコード(参考)
J 4 G 0 3 1
1 0 1 J

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平11-76950

(22)出願日

平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 廣瀬 正和

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 宮内 泰治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
一ディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 肇一

Fターム(参考) 4G031 AA05 AA07 AA09 AA11 AA22
AA35 BA10

(54)【発明の名称】 圧電セラミックス

(57)【要約】

【課題】 鉛を含まず、キュリー点が高く、優れた圧電特性、特に、 Q_{max} の大きな圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】 S_r 、 B_i 、 T_i および L_n (ランタンイド) を含有するビスマス層状化合物であり、 S_rB_i 、 T_iO_1 型結晶を含み、原子比 $L_n / (S_r + L_n)$ が

$$0 < L_n / (S_r + L_n) < 0.5$$

であり、酸化コバルトを C_oO 換算で 0.7 重量%未満含有する圧電セラミックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sr、Bi、TiおよびLn(ランタノイド)を含有するビスマス層状化合物であり、SrBi_xTi_{1-x}O₃型結晶を含み、原子比Ln/(Sr+Ln)が

$$0 < \text{Ln} / (\text{Sr} + \text{Ln}) < 0.5$$

であり、酸化コバルトをCoO換算で0.7重量%未満含有する圧電セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レゾネータ、高温用圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、センサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT(PbZrO₃-PbTiO₃, 固溶体)系や、正方晶系のPT(PbTiO₃)系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。例えば、直流通的な使い方で大きな変位量が求められる位置調整用のアクチュエータなどには、機械的品質係数(Q_m)が小さいかわりに圧電定数(d₃₃)が大きいものが、また、超音波モータに用いられる超音波発生素子のような交流的な使い方をする用途には、圧電定数(d₃₁)が小さいかわりに機械的品質係数(Q_m)が大きいものが利用されている。

【0004】しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が200~400°C程度のものが多く、それ以上の温度では常誘電体となり圧電性が消失してしまうため、高温で使用される用途、例えば原子炉制御用センサなどには、適用不可能である。また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛(PbO)を多量(60~70重量%程度)に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0005】鉛を全く含有しない圧電材料としては、例

えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造のBaTiO₃がよく知られているが、これはキュリー点が120°Cと低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の(1-x)(Bi_{1-x}Na_x)₂TiO₃-xNaNbO₃固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が370°Cを超えるものは記載されておらず、やはり原子炉制御用センサ等の超高温用素子への適用は無理である。

【0006】キュリー点を500°C以上にできる圧電体としては、例えばビスマス層状化合物が知られている。

しかし、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となるQ_{max}が小さいという問題がある。Q_{max}とは、位相角の最大値をθ_{max}としたときのtanθ_{max}である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間におけるQ (= |X| / R) の最大値である。Q_{max}が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。また、特開平6-305817号公報には、ビスマス層状化合物としてPb_{1-x}Bi_xTi_{1-x}Nb_{1-x}O₃(0.3 ≤ x ≤ 0.75)が記載されている。この組成では、キュリー温度が500°C以上となるが、本発明者らの実験によれば十分に大きなQ_{max}は得られず、また、鉛を含むという問題もある。また、特公昭54-32957号公報には、(Pb_{1-x}Sr_x)₂Bi_xTi_{1-x}O₃(ただし、0 < x < 1)で表されるビスマス層状化合物が記載されているが、この組成も鉛を含有する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鉛を含まず、キュリー点が高く、優れた圧電特性、特に、Q_{max}の大きな圧電セラミックスを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)の本発明により達成される。

(1) Sr、Bi、TiおよびLn(ランタノイド)を含有するビスマス層状化合物であり、SrBi_xTi_{1-x}O₃型結晶を含み、原子比Ln/(Sr+Ln)が

$$0 < \text{Ln} / (\text{Sr} + \text{Ln}) < 0.5$$

 であり、酸化コバルトをCoO換算で0.7重量%未満含有する圧電セラミックス。

【0009】なお、昭和51年3月に電子材料工業会から発行された「圧電セラミック材料の動向調査報告書」第18ページの表5には、添加元素を加えたSrBi_xTi_{1-x}O₃材料が記載されている。しかし、ランタノイドを添加することは記載されていない。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の圧電セラミックスは、Sr、Bi、TiおよびLn(ランタノイド)を含有する複合酸化物である。本発明の圧電セラミックス中において、原子比Ln/(Sr+Ln)は、

3

$0 < L_n / (S_r + L_n) < 0.5$

である。 L_n が含まれないと、機械的品質係数(Q_u)を大きくすることができなくなる。一方、 $L_n / (S_r + L_n)$ が大きすぎても Q_u が低くなってしまう。 $L_n / (S_r + L_n)$ の好ましい範囲は、 $0.03 \leq L_n / (S_r + L_n) \leq 0.3$ である。

【0011】 L_n としては、La、Nd、Sm、Eu、Gd、DyおよびHoの少なくとも1種が好ましく、La、Nd、SmおよびGdの少なくとも1種がより好ましく、少なくともLaを用いることがさらに好ましく、Laだけを用いることが特に好ましい。

【0012】本発明の圧電セラミックスは、酸化コバルトをCoO換算(以下、同様)で0.7重量%未満含有する。酸化コバルトの含有により、前記 Q_{max} が大きくなる。 Q_{max} 増大効果を十分に発揮させるためには、酸化コバルトの含有量を0.1重量%以上とすることが好ましい。ただし、酸化コバルトの含有量が多すぎると、絶縁抵抗が大きくなって分極が難しくなるため、本発明では含有量を上記範囲内とし、好ましくは0.5重量%以下とする。

【0013】本発明の圧電セラミックスは、ビスマス層状化合物であるSrBi_xTi_{1-x}O₃型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、 L_n はSrBi_xTi_{1-x}O₃型結晶のSrサイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していくてもよく、また、一部が結晶粒界に存在していくてもよい。

【0014】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、一般に(Sr_{1-x}Ln_x)Bi_xTi_{1-x}O₃にCoOが加わったものとすればよいが、これから偏倚していくてもよい。例えば、Tiに対するSr+Lnの比率や、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から±5%程度ずれてもよい。また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0015】また、本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてBa、Ca、Pbなどが含有されていてもよいが、これらの合計含有量は、BaO、CaO、PbOなどの酸化物に換算して全体の0.5重量%以下であることが好ましい。これらの元素の含有量が多すぎると、本発明の効果を損なうことがある。なお、本発明の圧電セラミックスにはPbが含まれないことが最も好ましいが、上記程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0016】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10μm、より好ましくは3~5μmである。結晶粒径が大きすぎる場合、焼結密度が低くなってしまい、高い Q_u を得ら

4

れない。一方、結晶粒径が小さすぎる場合、焼結が不十分であり、同様に焼結密度が低くなっている。

【0017】本発明の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも450°C以上とすることができる、500°C以上とすることも容易である。また、 Q_u を、4.5MHz付近において少なくとも2000以上にでき、3000以上とすることも容易である。

【0018】本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。使用モードは特に限定されず、例えば厚み繩振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。

【0019】次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

【0020】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、ショウ酸塩、硝酸塩等、具体的にはSrCO₃、Bi₂O₃、TiO₂、La₂O₃、CoO等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0021】次いで、800~1000°C程度で1~3時間程度仮焼し、得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉碎する。

【0022】湿式粉碎後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量(4~8重量%程度)添加し、1~4t/cm²程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0023】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は、好ましくは1200~1350°Cの範囲から選択し、焼成時間は、好ましくは1~5時間程度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行ってもよい。

【0024】

【実施例】以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0025】出発原料として、SrCO₃、Bi₂O₃、TiO₂、La₂O₃、CoOの粉末を、最終組成が(Sr_{1-x}Ln_x)Bi_xTi_{1-x}O₃となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより10時間湿式混合した。各サンプルにおけるxの値を表1に示す。

【0026】次いで、混合物を十分に乾燥し、プレス成形した後、800~900°Cで2時間仮焼した。得られた仮焼物をボールミルで粉碎した後、乾燥し、バインダ(ポリビニルアルコール)を加えて造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス成形機を用いて2000~3000kgf/cm²の荷重を加え、平面寸法20mm×20mm、厚さ約1.5mmの薄板状に成形した。得られた成形体に熱処理を施してバインダを揮発させた後、1200~1350°Cで2~4時間焼成した。得られた焼結体を厚さ約

5
0.5mmとなるまで研磨し、さらに、平面寸法が6mm×6mmとなるように切断した後、両面に平面寸法5mm×5mmの銀電極を形成した。次いで、200～250°Cのシリコーンオイルバス中で5～15MV/mの電界を1～10分間印加して分極処理を施し、特性測定用サンプルとした。

【0027】なお、比較のために、前記特開平6-305817号公報に記載されたビスマス層状化合物の例としてPb_{0.5}Bi_{2.5}Ti_{0.5}Nb_{1.5}O₉焼結体を作製し、これについても特性測定用サンプルを作製した。

【0028】各サンプルについて、ヒューレットパッカード社製LCRメータHP4394Aと電気炉を用いてキュリー点の測定を行った。また、ラディアントテクノロジー社製RT-6000HVSを用いてD-Eヒステリシスを測定し、250°Cにおける抗電界を求めた。また、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aによる測定を行い、共振反共振法を利用して厚み縦方向電気機械結合係数(k_t)およびQ_{max}を求めた。なお、k_tは下記式により算出し、Q_{max}は前記したQ=|X|/Rにより求めた。

【0029】

【数1】

$$k_t^2 = (\pi/2) \times (fr/fa) \times \tan\{(\pi/2) \times (\Delta f/fa)\}$$

fr:共振周波数、fa:反共振周波数、 $\Delta f:fa-fr$

【0030】

【表1】

サンプル No.	L _a	x	CoO (重量%)	Q _{max}	k _t (%)
1 (比較)	L _a	0.1	—	32.53	14.74
2	L _a	0.1	0.1	39.50	15.71
3	L _a	0.1	0.3	40.63	18.42
4	L _a	0.1	0.5	54.40	18.63
5 (比較)	L _a	0.1	0.7*	—	—
6 (比較)	Pb _{0.5} Bi _{2.5} Ti _{0.5} Nb _{1.5} O ₉	—	—	23.39	17.54

*: 限定期外の値

【0031】表1から、CoOを所定量添加することによりQ_{max}が向上し、レゾネータとして好ましい特性が得られることがわかる。また、CoOの添加によりk_tも向上し、フィルタとしても好ましい特性が得られることがわかる。これに対し、前記特開平6-305817号公報に記載されたビスマス層状化合物を用いた比較サンプルでは、Q_{max}が低くなっている。なお、サンプルN_{0.5}は分極が不可能であったため、特性測定ができなかった。

【0032】表1において、Srの一部をLaで置換したサンプルでは、すべてQ_aが200以上と十分に高く、また、キュリー点が450°C以上と十分に高かった。

【0033】なお、Laを添加したサンプルと比較のためにLaを添加しないサンプルについて、断面の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、比較を行ったところ、La添加により空孔が減少し、焼結体が緻密化していることが確認された。また、断面をエッチングした後の観察から、結晶粒が紡錘状ないし針状であることが確認された。

【0034】また、表1に示すSrBi₄Ti₃O₁₂型のサンプルをX線回折により分析したところ、SrBi₄Ti₃O₁₂型結晶の単一相であることが確認された。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、鉛を含まず、キュリー点が高く、優れた圧電特性、特に、Q_{max}の大きな圧電セラミックスが実現する。